

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

no p^e

(11)Publication number : 11-109888

(43)Date of publication of application : 23.04.1999

(51)Int.Cl.

G09F 9/30

H01J 11/02

H01J 17/04

(21)Application number : 09-270756

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 03.10.1997

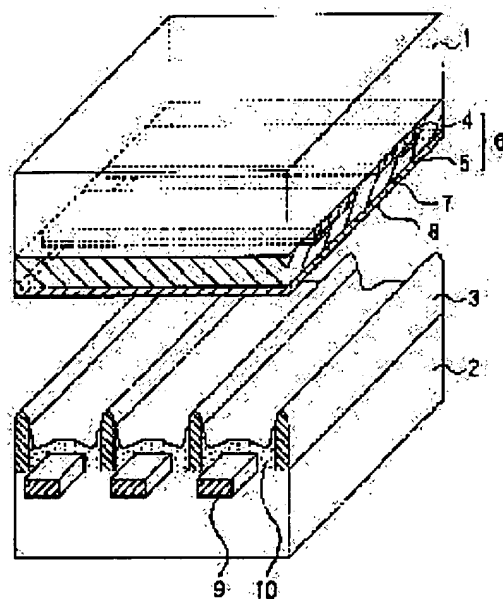
(72)Inventor : KAGAMI TOSHIKAZU
KIMA YASUNORI

(54) LAMINATED ELECTRODE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make a laminated electrode useable as an electrode for display and to prevent the coloration of glass substrates even if materials contg. silver in metallic films are used by forming the laminated electrodes out of a lower layer of transparent conductive films consisting of tin oxide contg. fluorine as a dopant and an upper layer of metallic films contg. silver.

SOLUTION: Two sheets of glass substrates 1, 2 are disposed facing each other and in parallel. Both are held with a specified spacing by cell barriers 3 disposed in parallel with each other on the glass substrate 2, which is a rear surface plate. The composite electrodes 6 comprising the holding electrodes 4, which are the transparent electrodes and the bus electrodes 5, which are the metallic electrodes are formed in parallel with each other on the rear surface side of the glass substrate, which is the front surface plate. A dielectric layer 7 covering these electrodes is formed and further a protective layer (MgO layer) 8 is formed thereon. The holding electrodes 4, which are the transparent electrodes consist of the transparent conductive films consisting of tin oxide contg. the fluorine as the dopant and the bus electrodes 5, which are the metallic electrode consist of the metallic films contg. the silver.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim]

[Claim 1] The laminating electrode characterized by consisting of a lower layer of the transparent electric conduction layer which consists of the tin oxide which is the laminating electrode formed on a glass substrate, and made the fluorine the doping agent, and the upper layer of the metal membrane which contains silver at least.

[Claim 2] A laminating electrode given in the claim 1 which carried out the laminating of the interlayer of the conductor which presents an appearance color [dark color / upper layer].

[Claim 3] The claim 1 whose element ratio of a fluorine and oxygen contained on a transparent electric conduction layer is within the limits of 1:5 to 1:100, or a laminating electrode given in 2.

[Claim 4] A laminating electrode given in either of the claims 1-3 formed on the glass substrate for plasma display panels.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed description]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention is an electrode in the display which mainly displays a picture image and alphabetic information, and relates to the structure of the electrode formed on a glass substrate.

[0002]

[Prior art] As a flat-surface type thing, a liquid crystal display (LCD), an electroluminescence display (EL), a field emission display (FED), a plasma display (PDP), etc. are mentioned among the displays which display a picture image and alphabetic information. Although they are used as a display where a glass plate is stuck after these flat-surface type displays usually form components, such as an electrode, on the glass plate of two sheets, in order to take out the photogenesis from a display effective in an observer side, sufficient numerical aperture for the glass plate arranged at an observer side, i.e., a front plate, is demanded. Since it is shaded by the electrode when the electrode formed in a front plate is a metal line, a numerical aperture will be restricted by the area which an electrode occupies. Then, the electrode of a front plate is formed by the transparent electric conduction layer, and, generally the technique of gathering a numerical aperture is adopted. However, in a transparent electric conduction layer independent, resistance may be too high and the method of securing the transparency of an electrode and conductivity simultaneously is taken by the display as a laminated structure in which the metal line thinner than it was formed on the transparent electric conduction layer, in this case.

[0003] Although ITO, a Nesa membrane (tin oxide), a zinc oxide, etc. are generally used for the material of a transparent electric conduction layer, ITO is most widely used from the point with the easy pattern formation by chemical etching. Pattern formation is carried out by etching manipulation, after using the alloy which, on the other hand, makes a principal component Cu, aluminum, Ag, Au, Mo, and these which are right conductors as a material of a metal line generally, for example, carrying out layer formation by the vacuum **** methods, such as sputtering. However, if it becomes a large-sized display which exceeds 30 inches of vertical angles like PDP, very much, luminous efficacy is bad, equipment will also become large-sized and, as for performing layer formation by sputtering on a large-sized substrate, a production cost will become very large. Then, the technique of forming a metal membrane by calcinating the application liquid of the shape of a paste which contained the metal powder as simpler technique, after performing an application and xeransis with a screen printing may be taken. As for the metal powder contained in a paste here, many silver is used in respect of a thermal stability, conductivity, and the low cost.

[0004]

[Object of the Invention] The trouble in the case of using the paste which contains silver as mentioned above is that a glass substrate carries out coloration to the so-called umber color. The ion of 2 **s of Sn which exists on the surface of a glass substrate acts as a reducing agent, and this cause is explained because a silver colloidal particle is formed into a glass substrate, when the paste which contains silver on the glass substrate fabricated by the usual float glass process is calcinated. The reaction formula in that case is as follows.

$2Ag^{++}Sn^{2+} \rightarrow 2Ag + Sn^{4+}$ [0005] Therefore, if it considers as an electrode for a display, the front plate facing especially an observer will color, the chromaticity of a display image will become bad by this, and the problem reduce the quality of a picture image remarkably and keep it will be produced.

[0006] The place which this invention is made in view of the above troubles, and is made into the purpose is an electrode which has the laminated structure of a transparent electric conduction layer usable as an electrode for a display, and a metal membrane, and is to offer the laminating electrode of a configuration of that a glass substrate does not color even if it uses the material which contains silver in a metal membrane.

[0007]

[The means for solving a technical problem] In order to attain the above-mentioned purpose, it is characterized by the laminating electrode of this invention consisting of a lower layer of the transparent electric conduction layer which consists of the tin oxide which is the laminating electrode formed on a glass substrate, and made the fluorine the doping agent, and the upper layer of the metal membrane which contains silver at least. Furthermore, you may make the interlayer of the conductor which presents an appearance color [dark color / upper layer] the configuration which carried out the laminating. And it is desirable that the element ratio of a fluorine and oxygen contained on the transparent electric conduction layer is within the limits of 1:5 to 1:100. The laminating electrode of such a configuration is suitably used as an electrode of a plasma display panel.

[0008]

[Gestalt of implementation of invention] As a glass substrate used for this invention, "7059" (burr ***** silicate) by soda-lime glass or the alkali free glass, Inc., for example, Corning, "1737" (aluminosilicate), etc. can be mentioned as an example of a type. Moreover, as glass suitable for PDP intended use, the high strain-point glass "PD-200" by Asahi Glass Co., Ltd. can be mentioned, for example. Furthermore, in the case of the glass substrate which contains an alkali element like soda-lime glass, you may use what formed SiO_x layer in the front face as a barrier layer.

[0009] The Nesa membrane formed on a glass substrate is produced by a spray method, a chemical-vapor-deposition method, or the sputter. It is good to use F for a doping agent. Although patterning is needed, using a Nesa membrane as a transparent electrode, there are technique of carrying out patterning using a mask at the time of Nesa membrane formation and the technique of carrying out patterning, after forming a Nesa membrane in the whole surface. In the case of the latter, pattern precision is missing although there is also the technique of etching by Zn powder and the chemical technique by HCl. Moreover, there is also the technique of forming a pattern by the physical etching method by the blast-cleaning method. The Nesa membrane by which patterning was carried out by one of the above of technique is used.

[0010] The metal membrane material which forms the upper layer contains Ag at least, and although the thin film which carried out layer formation by the electroless deposition method, electrolysis plating, or vacuum deposition and the sputtering method is sufficient, the application liquid which distributed Ag grain is excellent in a productivity or the field of a cost. This kind of application liquid is used in the state of the ink suitable for various kinds of coating methods, such as a screen printing, the roll coat method, the blade coat method, and the die coat method. As composition, conductive fine particles, the organic binder, the glass frit, and the solvent are included, and additives, such as a dispersant, a defoaming agent, a plasticizer, and a stabilizer, may be added further.

[0011] Since the metal membrane material used by this invention is finally calcinated at the temperature more than the softening point of a glass frit, the metal-powder field included in a metallic material has the stable need at a baking process, and contains Ag at least.

[0012] Since a substrate is glass, the softening point should just choose the glass frit which is the inorganic binder contained in a metal membrane material from the thing of the domain which is 300-600 degrees C. This is because it is not desirable since it becomes easy to draw the heat deformation which burning temperature is also high more than this, and needed to carry out when the softening point of a glass frit exceeded this domain, and exceeded the tolerance of a substrate in the baking process, and it is not desirable since a glass frit welds before thermoplastics etc. decomposes and volatilizes, and defects, such as a void, occur in a layer when the softening point of a glass frit is 300 degrees C or less.

[0013] The thermoplastics which is an organic binder is a thing made to contain as a binder of mineral constituents, such as the aforementioned Ag fine particles and a glass frit. For example, methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, Ethyl methacrylate, n-propylacrylate, n-propyl methacrylate, Isopropyl acrylate, isopropyl methacrylate, sec-butyl methacrylate, Isobutyl methacrylate, ter-butyl acrylate, ter-butyl methacrylate, n-pentyl acrylate, n-pentyl methacrylate, n-hexyl acrylate, n-hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, 2-octyl acrylate, 2-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-***** methacrylate, hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, Hydroxy propylacrylate, hydroxy propyl methacrylate, Cellulose dielectrics, such as a polymer which consists of one or more sorts, such as styrene, an alpha methyl styrene, an N-vinyl-2-pyrrolidone, a polymethylmethacrylate, and polyethyl methacrylate, or a copolymer, and an ethyl cellulose, etc. are mentioned.

[0014] A terpenes like methanol, ethanol, isopropanol, acetone, methyl-ethyl-ketone, toluene, xylene, anones [like a cyclohexanone], methylene-chloride, 3-methoxy-butyl-acetate, ethylene glycol monoalkyl ether, ethylene-glycol-dialkyl-ether, diethylene-glycol monoalkyl ether, diethylene-glycol monoalkyl ether acetate, alpha-, or beta-Tell Young Pioneers as an organic solvent etc. is mentioned. Two or more sorts may be mixed and these may be used.

[0015] In this invention, you may form the electric conduction layer which presents the dark color between a

transparent electrode and a metal membrane. This purpose is a point which is effective in the case of the front plate for a display the electrode itself achieving the function of a black matrix if the appearance color of an electrode is the dark color, and the contrast of quality of image improving especially. The material which can be used for this dark-colored electric conduction layer should just mix the mixture of the oxide centering on transition-metals elements, such as a heat-resistant black pigment, for example, Cu-Cr-Fe, Fe-Cr-Mn, etc., into the material of the above-mentioned metal membrane. Or since resistance may be higher than a metal membrane, a dark-colored electric conduction layer can also use the resistor paste which made ruthenium oxide the principal component, for example. In this case, since ruthenium oxide is black, especially addition of a pigment is unnecessary.

[0016]

[Example] PDP is mentioned as an example as an example which has a laminating electrode like this invention.

[0017] Generally, PDP prepares the electrode of the couple arranged regularly, respectively in the glass substrate of two sheets which counters, and has the structure which enclosed the gas which makes inert gas, such as Ne and Ar, a subject between them. And a voltage is impressed to inter-electrode [these] and it is made to display by generating electric discharge within the minute cell of the electrode circumference by making each cell emit light. In order to carry out an information display, the electroluminescence of the cell regularly located in a line is carried out alternatively. There are two alternated type (AC type) types of these PDPs with which the electrode is covered by the flowed-in one direction type (DC type) exposed to electric discharge space and the insulating layer, and both sides are classified into a refreshment drive formula and a memory drive formula according to the difference between a display function or the drive technique.

[0018] The example of 1 configuration of AC type PDP is shown in drawing 1 . This drawing is what was shown where a front plate and a tooth-back plate are detached, the glass substrates 1 and 2 of two sheets are mutually ****ed face to face in parallel like illustration, and both hold at a fixed spacing with the cell obstruction 3 each other established in parallel on the glass substrate 2 used as a tooth-back plate. The composite electrode 6 which consists of a bus electrode 5 which is the maintenance electrode 4 and metal electrode which are a transparent electrode is mutually formed in the tooth-back side of the glass substrate 1 used as a front plate in parallel, this is covered, the dielectric layer 7 is formed, and the protection layer 8 (MgO layer) is further formed on it. It is located between the cell obstructions 3 and the address electrode 9 of each other is formed in parallel so that it may intersect perpendicularly with the front plate side of the glass substrate 2 used as a tooth-back plate with a composite electrode 6 on the other hand, and as the wall surface and cell base of the cell obstruction 3 are worn further, the fluorescent substance 10 is formed. This AC type PDP is a field electric discharge type, and is structure made to discharge by the electric field which impressed alternating voltage between the composite electrodes on a front plate, and leaked to space. In this case, since the alternating current is applied, the sense of the electric field changes corresponding to a frequency. And a fluorescent substance 10 is made to emit light by the ultraviolet rays produced by this electric discharge, and an observer ****s light which penetrates a front plate.

[0019] Hereafter, the process which forms the composite electrode of the front plate in **** PDP of the above as an example of this invention is explained.

[0020] First, the Nesa membrane by which patterning was carried out was produced by the spray method on the glass substrate which carried out the silica coat. Two kinds of Sbs for F and a comparison were used for the doping agent. "PD-200" of high strain-point glass and soda-lime glass were used for the glass substrate at this time. Thus, after forming a transparent electrode on a glass substrate, applied to the configuration of a bus electrode with the screen printing, it was made to dry in 150 degrees C among oven for 30 minutes, and the metal membrane paste of the following composition was calcinated in 600 degrees C. The color seen from the observation side in each sample obtained by this is shown in Table 1.

[0021]

<Composition> Conductive fine-particles:Ag (3 micrometers of mean particle diameters, globular form) 80 weight section Glass frit:hoec silicic-acid lead glass (softening point of 500 degrees C) 5 weight section Thermoplastics:ethyl cellulose 3 weight section Organic-solvent:butyl carbitol acetate 12 weight section [0022]

[Table 1]

ドーピング剤	ガラス	結 果
F	PD-200	銀灰色
	ソーダライム	銀灰色
Sb	PD-200	アンバー色
	ソーダライム	アンバー色

[0023] As shown in Table 1, the sample using F as a doping agent was good silver gray. On the other hand, the sample which used Sb for the doping agent was carrying out coloration of the umber color. When the amount of dopes of F was analyzed for the Nesa membrane of this F dope by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy), within the limits of 1:5 to 1:100 had the good element ratio of F and O. It is because the conductivity of a Nesa membrane will become scarce if the chemical stability of a Nesa membrane will be spoiled if an element ratio becomes larger than 1:5, and it becomes small from 1:100 conversely.

[0024] Next, the laminating electrode which made the dark color conductor layer the interlayer and carried out the laminating was formed. First, the Nesa membrane by which patterning was carried out was produced by the spray method on the substrate which carried out the silica coat. Two kinds of Sbs for F and a comparison were used for the doping agent. "PD-200" of high strain-point glass and soda-lime glass were used for the glass substrate at this time. Thus, simultaneous baking of the upper layer and the interlayer was carried out [in / 600 degrees C / make it dry / in / 150 degrees C / the inside of oven / apply to the configuration of a bus electrode the metal membrane paste of the composition mentioned / in / 150 degrees C / the inside of oven / use made in ***** Japan "resistance paste #3113" for an interlayer's after forming a transparent electrode on a glass substrate dark color electrode, carry out pattern printing on a transparent electrode with a screen printing, and] above after 30 minute xeransis with Consequently, in F dope Nesa membrane with the same said of the thing in which the interlayer was formed, the glass substrate was not colored an umber color. On the other hand, by Sb dope Nesa membrane, stain was seen by both of the glass substrates.

[0025] In the above example, although the metal membrane was formed with the screen printing, after carrying out pattern formation by the photo-lithography method using the ink in which it consists of a metal membrane material which has photosensitivity, for example, an alkali development type binder polymer, and a reactant polymer, in addition an initiator, a sensitizer, a terminator, a chain transfer agent, a defoaming agent, the leveling agent, the dispersant, the plasticizer, the stabilizer, etc. were added, even when it calcinated and a metal membrane was formed, the same result was obtained.

[0026]

[Effect of the invention] As explained above, since a glass substrate does not discolor after passing through a heat process by using the tin-oxide layer of F dope for a transparent electrode, in case the laminating electrode with the metal membrane containing a transparent electrode and Ag is formed, by this invention, the laminating electrode for which it is especially suitable as a front plate for a display can be formed.

[Translation done.]

ser. 09/155,047

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-109888

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int. Cl.⁶

G 0 9 F 9/30

H 0 1 J 11/02

17/04

識別記号

3 3 6

F I

G 0 9 F 9/30

H 0 1 J 11/02

17/04

3 3 6

B

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平9-270756

(22) 出願日

平成9年(1997)10月3日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 各務 壽員

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 来間 泰則

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁護士 土井 育郎

(54) 【発明の名称】 積層電極

(57) 【要約】

【課題】 ディスプレイ用の電極として使用可能な透明導電膜と金属膜の積層構造を有する電極であって、金属膜に銀を含有する材料を使用してもガラス基板が着色しない構成にする。

【解決手段】 ガラス基板上に形成される電極であって、フッ素をドーピング剤とした酸化スズからなる透明導電膜の下層と、銀を少なくとも含有する金属膜の上層とで構成する。透明電極にFドーパの酸化スズ膜を使用することにより、熱工程を経た後でもガラス基板が変色することがなく、特にディスプレイ用の前面板として適したものが見られる。

Best Available Copy

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス基板上に形成される積層電極であって、フッ素をドーピング剤とした酸化スズからなる透明導電膜の下層と、銀を少なくとも含有する金属膜の上層とからなることを特徴とする積層電極。

【請求項2】 上層より暗色な外観色を呈する導電体の中間層を積層した請求項1に記載の積層電極。

【請求項3】 透明導電膜に含有されるフッ素と酸素の元素比が1：5から1：100の範囲内である請求項1又は2に記載の積層電極。

【請求項4】 プラズマディスプレイパネル用のガラス基板上に形成された請求項1～3のいずれかに記載の積層電極。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主に画像や文字情報を表示するディスプレイにおける電極であって、ガラス基板上に形成される電極の構造に関するものである。

【0002】

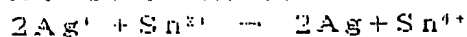
【従来の技術】画像や文字情報を表示するディスプレイのうち、平面型のものとしては、液晶ディスプレイ（LCD）、エレクトロルミネセンスディスプレイ（EL）、フィールドエミッションディスプレイ（FED）、プラズマディスプレイ（PDP）等が挙げられる。これらの平面型ディスプレイは、通常2枚のガラス基板上に電極等の部材を形成した後、ガラス板を貼り合わせた状態でディスプレイとして使用するが、ディスプレイからの発光を観察者側に有効に取り出すためには、観察者側に配置されるガラス板、すなわち前面板には十分な開口率が要求される。前面板に形成される電極が金属線である場合、電極で遮光されるため、電極が占める面積によって開口率が制限されてしまう。そこで、前面板の電極を透明導電膜で形成し、開口率を上げる方法が一般的に採用される。しかし、ディスプレイによっては透明導電膜単独では抵抗値が高すぎる場合があり、この際には透明導電膜上にそれよりも細い金属線を形成した積層構造として、電極の透明性と導電性とを同時に確保する方法が採られる。

【0003】透明導電膜の材料にはITO、ネサ膜（酸化スズ）、酸化亜鉛等が一般的に使用されるが、化学的なエッチングによるパターン形成が容易な点からITOが最も広く使用されている。一方、金属線の材料としては良導電体であるCu、Al、Ag、Au、Mo及びこれらを主成分とする合金が一般的に使用され、例えばスパッタリング等の真空成膜法で膜形成した後、エッチング加工によりパターン形成される。しかし、PDPのように対角30インチを越えるような大型ディスプレイになると、大型基板上にスパッタリングで膜形成を行うのは非常に効率が悪く、装置も大型になり生産コストが非常に大きくなってしまふ。そこで、より簡便な方法とし

て金属粉を含有したペースト状の塗布液をスクリーン印刷法によって塗布、乾燥を行った後、焼成することで金属膜を形成する方法を採る場合もある。ここでペーストに含まれる金属粉は熱的安定性、導電性、低コストの点で銀が多く使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記のように銀を含有するペーストを使用する場合の問題点は、ガラス基板がいわゆるアンバー色に呈色することである。この原因は、通常のフワート法で成形したガラス基板上で銀を含有するペーストを焼成した際に、ガラス基板の表面に存在するSnの2価のイオンが還元剤として作用し、ガラス基板中に銀のコロイド粒子が形成されるためと説明されている。その場合の反応式は次の通りである。



【0005】したがって、ディスプレイ用の電極として考えると、特に観察者に面する前面板が着色してしまい、これにより表示画像の色度が悪くなり、画像の品質を著しく低下させしまうという問題を生じる。

【0006】本発明は、上記のような問題点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、ディスプレイ用の電極として使用可能な透明導電膜と金属膜の積層構造を有する電極であって、金属膜に銀を含有する材料を使用してもガラス基板が着色しない構成の積層電極を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明の積層電極は、ガラス基板上に形成される積層電極であって、フッ素をドーピング剤とした酸化スズからなる透明導電膜の下層と、銀を少なくとも含有する金属膜の上層とからなることを特徴とする。さらに、上層より暗色な外観色を呈する導電体の中間層を積層した構成にしてもよい。そして、その透明導電膜に含有されるフッ素と酸素の元素比が1：5から1：100の範囲内であることが望ましい。このような構成の積層電極はプラズマディスプレイパネルの電極として好適に利用される。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に使用するガラス基板としては、ソーダライムガラスや無アルカリガラス、例えばコーニング社製の「7059」（バリウムボロシリケート）や「1737」（アルミノシリケート）等を典型例として挙げることができる。また、PDP用途に適したガラスとしては、例えば旭硝子社製の「PD-200」といった高歪点ガラスを挙げることができる。さらに、ソーダライムガラス等のようにアルカリ元素を含むガラス基板の場合、その表面にバリア層としてSiO₂層を形成したものを使用してもよい。

【0009】ガラス基板上に形成されるネサ膜は、スパレイ法、化学気相成長法又はスパッタ法等により作製さ

れる。ドーピング剤にはFを用いるとよい。ネサ膜を透明電極として用いるにはパターンニングが必要となるが、マスクを用いてネサ膜形成時にパターンニングする方法と、全面にネサ膜を形成した後にパターンニングする方法がある。後者の場合、Zn粉末とHClによる化学的方法でエッチングする方法もあるがパターン精度に欠ける。また、サンドブラスト法による物理的エッチング法でパターンを形成する方法もある。上記のいずれかの方法によりパターンニングされたネサ膜を用いる。

【0010】上層を形成する金属膜材料は少なくともAgを含有しており、無電解メッキ法や電解メッキ法、或いは真空蒸着やスパッタリング法で膜形成した薄膜でもよいが、Ag粒子を分散した塗布液が生産性やコストの面で優れる。この種の塗布液はスクリーン印刷法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法等の各種のコーティング法に適したインキの状態で使用する場合としては、導電性粉体、有機バインダー、ガラスフリットや溶剤を含んでおり、さらに分散剤、消泡剤、可塑剤、安定剤等の添加剤を加えてもよい。

【0011】本発明で使用する金属膜材料は最終的にガラスフリットの軟化点以上の温度で焼成するので、金属材料に含まれる金属粉体は焼成工程で安定な必要がありAgを少なくとも含有している。

【0012】金属膜材料に含まれる無機バインダーであるガラスフリットは、基板がガラスであるため、軟化点が300～600℃の範囲のものから選択すればよい。これは、ガラスフリットの軟化点が当範囲を越えると焼成温度もこれ以上に高くする必要があり、焼成工程において基板の許容範囲を越えた熱変形を導きやすくなるので好ましくなく、またガラスフリットの軟化点が300℃以下の場合、熱可塑性樹脂等が分解、揮発する前にガラスフリットが融着し、層中に空隙等の欠陥が発生するので好ましくないからである。

【0013】有機バインダーである熱可塑性樹脂は、前記Ag粉体及びガラスフリット等の無機成分のバインダーとして含有させるものであり、例えばメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-ペンチルアクリレート、n-ペンチルメタクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、2-オクチルアクリレート、2-オクチルメタクリレート、n-デシルアクリレート、n-デシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ス

チレン、n-メチルスチレン、N-ビニル-2-ピロリドン、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート等の1種以上からなるポリマー又はコポリマー、エチルセルロース等のセルロース誘電体等が挙げられる。

【0014】有機溶剤としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、キシレン、シクロヘキサノンのようなアノン類、塩化メチレン、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、 α -もしくは β -テルピオネールのようなテルペン類等が挙げられる。これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0015】本発明においては、透明電極と金属膜との間に暗色を呈する導電層を形成してもよい。この目的は、特にディスプレイ用の前面板の場合、電極の外観色が暗色であれば電極そのものがブラックマトリックスの機能を果たし、画質のコントラストが向上する効果がある点である。この暗色の導電層に使用できる材料は、前述の金属膜の材料に耐熱性の黒色顔料、例えばCr-Cr₂O₃やFe-Cr-Mn等の遷移金属元素を中心とする酸化物の混合体を混合すればよい。或いは、暗色導電層は金属膜よりも抵抗値が高くてもよいので、例えば酸化ルテニウムを主成分とした抵抗体ペーストも使用できる。この場合、酸化ルテニウムが黒色であるので顔料の添加は特に必要ない。

【0016】

【実施例】本発明の如き積層電極を有する具体例としてPDPを例に挙げる。

【0017】一般にPDPは、2枚の対向するガラス基板にそれぞれ規則的に配列した一対の電極を設け、その間にNe、Ar等の不活性ガスを主体とするガスを封入した構造になっている。そして、これらの電極間に電圧を印加し、電極周辺の微小なセル内で放電を発生させることにより、各セルを発光させて表示を行うようにしている。情報表示をするためには、規則的に並んだセルを選択的に放電発光させる。このPDPには、電極が放電空間に露出している直流型(DC型)と絶縁層で覆われている交流型(AC型)の2タイプがあり、また表示機能や駆動方法の違いによって、双方ともリフレッシュ駆動方式とメモリー駆動方式とに分類される。

【0018】図1にAC型PDPの一構成例を示してある。この図は前面板と背面板を離した状態で示したもので、図示のように2枚のガラス基板1、2が互いに平行に且つ対向して配設されており、両者は背面板となるガラス基板2上に互いに平行に設けられたセル隔壁3により一定の間隔に保持されるようになっている。前面板となるガラス基板1の背面側には透明電極である維持電極

Best Available Copy

4と金属電極であるバス電極5とで構成される複合電極6が互いに平行に形成され、これを覆って誘電体層7が形成されており、さらにその上に保護層8(MgO層)が形成されている。一方、背面板となるガラス基板2の前面板側には複合電極6と直交するようにセル隔壁3の間に位置してアドレス電極9が互いに平行に形成されており、さらにセル隔壁3の壁面とセル底面を覆うようにして蛍光体10が設けられている。このAC型FDPは面放電型であって、前面板上の複合電極間に交流電圧を印加し、空間に漏れた電界で放電させる構造である。この場合、交流をかけているために電界の向きは周波数に対応して変化する。そしてこの放電により生じる紫外線により蛍光体10を発光させ、前面板を透過する光を観察者が視認するようになっている。

＜組成＞

導電性粉体：Ag（平均粒径3 μ m、球形）	80重量部
ガラスフリット：ホウケイ酸鉛ガラス（軟化点500℃）	5重量部
熱可塑性樹脂：エチルセルロース	3重量部
有機溶剤：ブチルカルビトールアセテート	12重量部

【0022】

【表1】

ドーピング剤	ガラス	結果
F	PD-200	銀灰色
	ソーダライム	銀灰色
Sb	PD-200	アンバー色
	ソーダライム	アンバー色

【0023】表1から分かるように、ドーピング剤としてFを用いたサンプルは、良好な銀灰色であった。一方、ドーピング剤にSbを用いたサンプルは、アンバー色を呈色していた。このFドーブのネサ膜を、X線光電子分光法（XPS：X-ray Photoelectron Spectroscopy）により、Fのドーブ量を分析したところ、FとOの元素比が1：5から1：100の範囲内が良好であった。元素比が1：5より大きくなるとネサ膜の化学的安定性が損なわれ、逆に1：100より小さくなるとネサ膜の導電性が乏しくなるからである。

【0024】次に、暗色導電体層を中間層として積層した積層電極を形成した。まず、シリカコートした基板上にスプレイ法により、バターニングされたネサ膜を作製した。ドーピング剤にはFと比較のためのSbの2種類を用いた。この時のガラス基板には、高歪点ガラスの「PD-200」とソーダライムガラスを用いた。このようにガラス基板上に透明電極を形成した後、中間層の暗色電極にイーエスエル日本（株）製「抵抗ペースト#3113」を使用して、スクリーン印刷法により透明電極上にパターン印刷し、オーブンを150℃において30分乾燥後、前述した組成の金属膜ペーストをスクリーン印刷法によりバス電極の形状に塗布し、オーブンを150℃において30分乾燥させて、600℃において上層、中間層を同時焼成した。この結果、中間層を形成し

【0019】以下、本発明の実施例として、上記の如きFDPにおける前面板の複合電極を形成する工程を説明する。

【0020】まず、シリカコートしたガラス基板上にスプレイ法により、バターニングされたネサ膜を作製した。ドーピング剤にはFと比較のためのSbの2種類を用いた。この時のガラス基板には、高歪点ガラスの「PD-200」とソーダライムガラスを用いた。このようにガラス基板上に透明電極を形成した後、下記組成の金属膜ペーストをスクリーン印刷法によりバス電極の形状に塗布し、オーブンを150℃において30分乾燥させて、600℃において焼成した。これにより得られた各サンプルにおける観察側から見た色を表1に示す。

【0021】

たものについても同様なFドーブネサ膜ではガラス基板はアンバー色に変色しなかった。これに対してSbドーブネサ膜ではどちらのガラス基板でも変色が見られた。

【0025】以上の実施例では、金属膜をスクリーン印刷法により形成しているが、感光性を有する金属膜材料、例えばアルカリ現像型バインダーポリマーと反応性ポリマーからなり、この他に開始剤、増感剤、重合停止剤、連鎖移動剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、可塑剤、安定剤等が加えられたインキを用い、フォトリソグラフィ法でパターン形成した後、焼成して金属膜を形成した場合でも同様な結果が得られた。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、透明電極とAgを含む金属膜との積層電極を形成する際、透明電極にFドーブの酸化スズ膜を使用することにより、熱工程を経た後でもガラス基板が変色することがないため、特にディスプレイ用の前面板として適する積層電極を形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】積層電極を有するAC型FDPの一構成例を示す斜視図である。

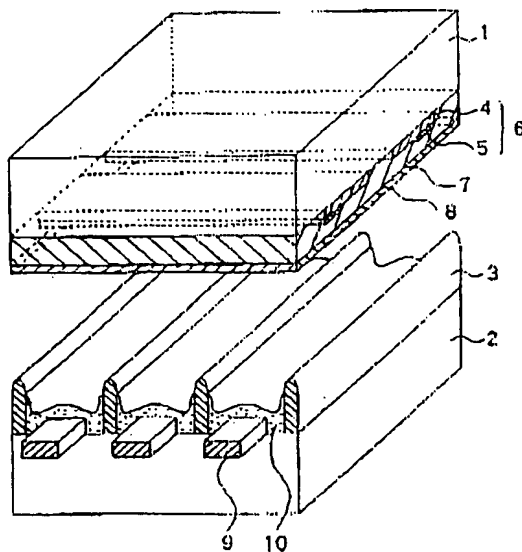
【符号の説明】

- 1 2 ガラス基板
- 3 セル隔壁

- 4 維持電極
- 5 バス電極
- 6 複合電極
- 7 誘電体層

- 8 保護層
- 9 アドレス電極
- 10 蛍光体

【図1】



Best Available Copy